

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001 年 10 月 11 日 (11.10.2001)

PCT

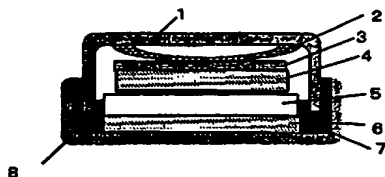
(10) 国際公開番号  
WO 01/75992 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: H01M 2/16 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日東電工株式会社 (NITTO DENKO CORPORATION) [JP/JP]; 〒567-8680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/02918
- (22) 国際出願日: 2001 年 4 月 4 日 (04.04.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2000-103446 2000 年 4 月 5 日 (05.04.2000) JP  
特願2000-103450 2000 年 4 月 5 日 (05.04.2000) JP  
特願2000-103451 2000 年 4 月 5 日 (05.04.2000) JP  
特願2000-327159 2000 年 10 月 26 日 (26.10.2000) JP  
特願2000-350559 2000 年 11 月 17 日 (17.11.2000) JP
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 浦入正勝 (URAIRI, Masakatsu) [JP/JP]. 喜井敬介 (KII, Keisuke) [JP/JP]. 岸井 豊 (KISHII, Yutaka) [JP/JP]. 山村 隆 (YAMAMURA, Yutaka) [JP/JP]. 阿部正男 (ABE, Masao) [JP/JP]. 三隅貞彦 (MISUMI, Sadahito) [JP/JP]; 〒567-8680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 弁理士 森岡 博 (MORIOKA, Hiroshi); 〒530-0044 大阪府大阪市北区東天満1丁目11番13号 広垣ビル5階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (国内): US.

/続葉有/

(54) Title: SEPARATOR FOR BATTERY

(54) 発明の名称: 電池用セパレータ



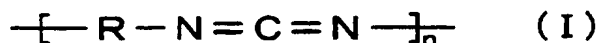
(57) Abstract: A separator capable of inhibiting a battery from suffering self-discharge. The separator is a battery separator which comprises a porous sheet substrate and applied thereto a polymer having in the molecule a carbodiimide unit represented by the following formula (I):  $[-R-N=C=N-]_n$  wherein R means an organic group and n means an integer of 1 to 10,000.

(57) 要約:



電池の自己放電を抑制できるセパレータである。

下式(I):



(式中、Rは有機基、nは1～10000の整数を意味する。)

にて示されるカルボジイミド単位を分子内に有するポリマーを多孔性シート基材に適用してなる電池用セパレータである。



(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

## 明 細 書

## 電池用セパレータ

## 5 技術分野

本発明は、ポリカルボジイミドを適用した多孔性シート基材からなる電池用セパレータに関する。本発明のセパレータは、電池に対して優れた自己放電抑制作用を有する。

## 10 背景技術

ニッケル水素電池、ニッケル-カドミウム(ニッカド)電池などの二次電池は、近年、電気・電子機器用の小型電池のみならず、電気自動車用の電源としても期待されている。このような二次電池は、一般に正極、負極及びセパレータから構成されている。これらのうち、セパレータは電池内部で両極の短絡を防ぎイオンの透過を行うことにあり、親水性、耐薬品性、機械的強度を必要とする。従来、セパレータとしては、ポリアミド系樹脂などを用いた親水性の不織布が知られている。しかしながら、かかるセパレータは耐薬品性(アルカリ、酸)が充分でない。このため、種々の処理を行ったポリオレフィン不織布のセパレータも知られている。すなわち、ポリオレフィン系不織布に対して、界面活性剤の含浸、プラズマ処理、グラフト処理、スルホン化処理等の親水化処理を施したセパレータが提案されている(特開平4-167355号公報、特開平11-238496号公報等)。

また、ポリアミド系の不織布は、アミド結合を有するため、電気化学的に不活性なポリオレフィン不織布と比べて電池の自己放電が大きく、これをセパレータとする電池は電池特性に劣る。これに対し、ポリオレフィン系の不織布に特定処理を施してセパレータとした電池では、ポリアミド系のセパレータを用いたものに比べ、全般的な電池特性は良好であるものの、自己放電特性については十分に

満足すべきものとは言えない。

すなわち、ポリオレフィン系不織布を界面活性剤処理したセパレータは、使用の初期においては有効な親水性を示すが、一旦、水に浸漬した後取り出して乾燥し、再度水に浸けると親水性は大きく低下し、また自己放電特性も満足すべきものではない。

また、プラズマ処理を行ったポリオレフィン系不織布は、基材表面に共有結合により結合した親水性基を形成するため、水に浸漬した後、一旦乾燥して、再度水に浸けても十分な濡れ性を保ち、wet-dry reversibleである。しかしながら、高濃度のアルカリ水溶液に浸漬した場合には、水洗、乾燥し、再度水に浸けると水には濡れない。これはプラズマ処理により基材表面に生成した、親水性であるが密着力の弱い境界層が高濃度のアルカリ水溶液と接触して剥離したと推察される。かかるセパレータにも自己放電抑制の大きな改善はない。

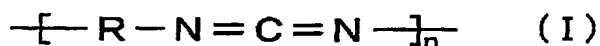
グラフト処理したポリオレフィン系不織布の場合は、水溶性モノマーを共有結合により基材に強固に結合させるが、アクリル酸、メタクリル酸を用いたグラフト処理では、カルボン酸型であるので強い酸化雰囲気下では酸化分解の恐れがあり、電池セパレータ用途には制限されて用いられている。

またスルホン化処理したポリオレフィン系不織布は、共有結合により基材に強固にスルホン酸基を結合させるため、親水性が持続し、電池の自己放電が抑制される機能を有する。しかしながら、その処理には、後洗浄の工程が必要である。

本発明の目的は、前記従来の電池用セパレータの欠点を解消し、電池の自己放電を抑制することのできるセパレータを提供することにある。本発明者らは、電池の自己放電について種々の検討を行った結果、意外にもセパレータにポリカルボジイミドを存在させることにより電池の自己放電性が大きく抑制されるとの知見を得て本発明を完成した。

#### 発明の開示

本発明は下式(I)：



(式中、Rは有機基、nは1～10000の整数を意味する。)

にて示されるカルボジイミド単位を分子内に有するポリマーを多孔性シート基材に適用してなる電池用セパレータを提供するものである。前記のシート基材は多孔性の不織布、特にポリオレフィンよりなる不織布、あるいは超高分子量ポリエチレン粉末を焼結した多孔性シートであるのが好ましい。これら基材は、式(I)のポリカルボジイミドにより表面の少なくとも一部が被覆されてもよく、また、式(I)のポリマー粒子または粉末を基材の空隙に保持してもよい。また、芯材粒子の表面に、ポリカルボジイミドの被覆層を設けた被覆ポリマー粒子を集合してなる多孔性シートをセパレータとしてもよい。

#### 図面の簡単な説明

〔図1〕 本発明のセパレータを用いたボタン電池の一具体例を示す概略断面図である。

#### 発明の詳述

本発明のセパレータを用いた電池の構造は従来品と同じであってよく、正極と負極、およびこれら両極間に配置されたセパレータを有する。また、電解液、電池容器など電池を構成する他の材料も従来品と同様であってよい。図1は本発明のセパレータを用いたコイン電池の概略断面図である。図1に示すように電池の内ケース1内にNi網2及びNi集電板3を設け、さらに負極4、セパレータ5、正極6を積層しパッキン7を介して外蓋8を取りつける。また、本発明の電池は電極とセパレータを重ね合わせ捲回する円筒状電池、電極とセパレータを重ね合わせケースに収納した角形電池のいずれであってもよい。

基材である多孔性シートの材質は特に限定されるものではないが、強い酸化還

元雰囲気下で用いるような、例えばアルカリ二次電池用セパレータのような用途では、特定の官能基を持たないポリオレフィン等が好ましい。ポリオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン等のオレフィン単独重合体や共重合体、及びこれらのブレンド物等が挙げられる。これらの中ではポリプロピレン、ポリエチレンが好ましく、特に重量平均分子量が100万以上の超高分子量ポリエチレン(以下、UHP Eと略す)が好ましい。

多孔性シート基材の形態は、粒子状物の結着からなる多孔性シートであってもよく、また繊維状物の融着または絡み合いからなる不織布であってもよい。孔径や空孔率は特に限定されない。

シート基材表面の少なくとも一部に、式(I)のポリカルボジイミド化合物を被覆するには、多孔性基材をポリカルボジイミド溶液に浸漬後、取り出し乾燥し溶媒を蒸発させればよい。また、シート基材をポリカルボジイミドの粒子または粉末のディスパーション液に浸漬したり、その液をセパレータに塗布しセパレータ空隙内にポリカルボジイミドを浸透させてもよい。空隙内に粒子または粉末を導入することにより、電極間に存在するセパレータの表面積が実質的に増加し、孔径が小さくなり、自己放電抑制機能、保液性を向上させることができる。また、ディスパーション液の溶媒が、ポリカルボジイミド溶液であるとさらに好ましい。溶液が乾燥時にセパレータを構成する繊維や粒子表面に被覆を形成し、ポリカルボジイミド表面積を増大させ、さらに、粒子または粉末のセパレータからの脱落を防止することができる。なお、所望によりポリカルボジイミドを架橋してもよい。

多孔性シートが、UHP E粉末相互の結着からなるものである場合、通常、厚み10~300  $\mu\text{m}$ 、空孔率20~80%、孔径1~500  $\mu\text{m}$ であるのが好ましい。本発明で好適なUHP E多孔性シートは、例えば下記のように作製できる。

UHPE粉末を保形具に充填し、保形具を耐圧容器に入れ、該容器中の空気を排気した後、UHPEの融点以上に加熱された水蒸気雰囲気中で焼結した後、冷却することによりブロック状の多孔性体を得、その後この多孔性体を所定厚さのシート状に切削することにより製造することができる。

- 5      また、本発明のセパレータは、芯材粒子の表面に式(I)のポリカルボジイミドの被覆層を設けたポリカルボジイミド被覆ポリマー粒子を集合して多孔性シートとしたものであってもよい。なお、式(I)においてnが10000を超えると溶媒に不溶となり、目的とするポリカルボジイミド被覆ポリマー粒子を得ることができない。均一に被覆されたポリマー粒子を得るにはnを5～100とするのが  
10      好ましく、10～50がより好ましい。

前記ポリカルボジイミド被覆粒子に用いられる芯材粒子としては、熱可塑および熱硬化性樹脂がいずれも用いられる。

- 熱可塑性樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアクリロニトリル、ポリスチレン、アクリロニトリルスチレン共重合体樹脂、アクリロニトリル  
15      ルーブタジエンスチレン共重合体樹脂、ポリメチルメタアクリレート、塩化ビニル-エチレン-酢酸ビニル共重合体、熱可塑性ポリウレタン、ポリアミド、ポリアセタール、塩素化ポリエチレン、ポリカーボネート、ポリビニルアルコールなどが挙げられる。

- 熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、ジアリルフタレート樹脂、シリコーン  
20      樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリウレタン樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂などが挙げられる。

- 特に、アルカリ電解液中での耐性に優れることから、ポリオレフィン樹脂およびフッ素系樹脂が好ましい。ポリオレフィンとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン等のオレフィン単独重合  
25      体や共重合体、及びこれらのブレンド物などが挙げられ、ポリプロピレン、ポリエチレンが好ましい。特に、重量平均分子量が100万以上の超高分子量ポリエ

チレン(以下、UHP Eと略す)が好ましい。

ポリカルボジイミド被覆粒子の製造にあたっては、まず、ポリカルボジイミドが固体の場合、熔融可能な溶液にて希釈する。溶液の場合は、取り扱いが容易なように所定の濃度に希釈する。ここで用いられる溶媒は、ポリカルボジイミドが溶解可能なものならば特に限定されないが、トルエン、キシレンなどの炭化水素類；テトラクロロエチレン、1, 2-ジクロロエタン、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類；テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環状エーテル類などが挙げられ、これらは一種又は二種以上を併用することができる。ポリカルボジイミドの濃度は、取り扱いが容易な粘度に適宜調整するが、3～20重量%が好ましい。

このように調製したポリカルボジイミド溶液中に、芯材ポリマー粒子が20～50重量%程度の濃度になるよう添加し、ミキサーで攪拌し、スラリー状物を得る。これらスラリー状物を芯材粒子の融点以下の温度にて、攪拌しながら加熱し脱溶媒処理を行う。

得られた被覆ポリマー粒子が凝集している場合は、攪拌機や粉碎機などを使用し、凝集を解く処理を適宜行う。

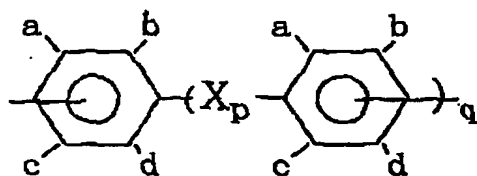
前記のポリカルボジイミド被覆ポリマー粒子を、例えば、円筒状金属容器に充填し、加熱焼結した後、冷却して容器から取り出すことにより多孔性成形物を得る。さらに、これを施盤にて所定厚みに切削し多孔性シートが得られる。また、一定の隙間を有する金型内で常温にて圧縮してシート状成形体を得、これを加熱焼結する方法によっても多孔性シートが得られる。後者は、製造が比較的容易である。前者の切削法は例えば、厚さ50～200  $\mu\text{m}$ の多孔性シートを得ることができ、厚みの設定も比較的容易であり好ましい。このようにして得られた多孔性シートは、電池用セパレータとしてそのまま使用することが可能であるが、多孔度を大きくするために、さらに延伸処理を行ってもよい。



(ポリカルボジイミドの製造)

本発明にて、セパレータに用いられるポリカルボジイミドは前記式(I)で表される。式(I)において、有機基Rとしては、芳香族系または脂肪族系有機基が挙げられる。

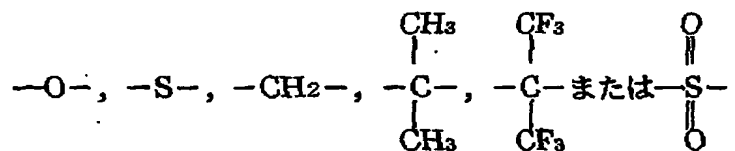
5 (i)芳香族系有機基としては



(式中、pは0～10の整数であり、qは0～5の整数を意味する。)

で表される置換基が挙げられる。

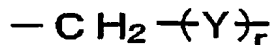
また、上記式中、Xは



10

である。また、Xは繰り返し単位中において同一であってもよく、異なってもよい。a、b、cおよびdは-H、-CH<sub>3</sub>、-OCH<sub>3</sub>、-CF<sub>3</sub>または-O-CF<sub>3</sub>であり、同一であってもよく、異なってもよい。

(ii)脂肪族系有機基としては

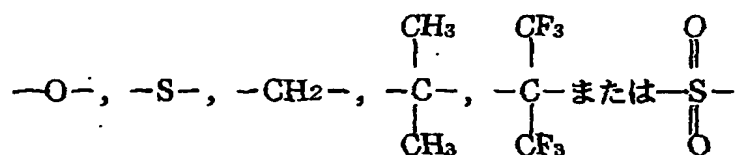


15

(式中、rは0～10の整数を意味する。)

で表される置換基が挙げられる。

また、上記式中、Yは



である。また、Yは繰り返し単位中において同一であってもよく、異なってもよい。a、b、c及びdは-H、-CH<sub>3</sub>、-OCH<sub>3</sub>、-CF<sub>3</sub>又は-OCF<sub>3</sub>であり、同一であってもよく、異なってもよい。

- 5      また、式(I)中、nは1～10,000である。nが10,000を越えると室温ではゲル化時間が短く作業性が低下し好ましくない。

このようなポリカルボジイミドを得るには、公知の方法を用いることができる。例えばT. W. Campbell et al., J. Org. Chem., 28, 2069(1963)、L. M. Alberino et al., J. Appl. Polym. Sci., 21, 1999(1977)、特開平2-292316号公報、特開平4-275359号公報などに記載のように有機溶媒中にて有機ジイソシアネートをカルボジイミド化触媒の存在下で反応させることによって容易に得られる。

上記ポリカルボジイミドの合成に用いる有機ジイソシアネートとしては、具体的には2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、15      1-メトキシフェニル-2,4-ジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、2,2-ビス[4-(4-イソシアナトフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス[4-(4-イソシアナトフェノキシ)メチル]プロパン、2,2-ジメチル-1,3-ビス(4-イソシアナトフェノキシ)プロパンなどを用いることができる。これらは一種もしくは二種以上を併

用(共重合体が得られる)することができる。また、疎水性を与える目的で、一部フッ素基と置換した有機ジイソシアネートを用いてもよい。

また、有機溶媒としては、具体的にはトルエン、キシレン、テトラクロロエチレン、1,2-ジクロロエタン、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環状エーテル類などを用いることができ、これらは一種もしくは二種以上を併用することができる。

さらに、カルボジイミド化触媒としては、具体的には、3-メチルー1-フェニルホスホレン-1-オキシド、1-フェニルー2-ホスホレン-1-オキシド、1-エチルー2-ホスホレン-1-オキシド、1-エチルー2-ホスホレン-1-オキシド、あるいはこれらの3-ホスホレン異性体などのホスホレンオキシドを用いることができる。これらは一種もしくは二種以上を併用することができる。

また重合反応の末期、中間、初期のいずれか、もしくは全般にわたり、モノイソシアネートを加えて末端封鎖処理をしてもよい。このようなモノイソシアネートとしては、フェニルイソシアネート、 $\rho$ -ニトロフェニルイソシアネート、 $\rho$ -及び $m$ -トリルイソシアネート、 $\rho$ -ホルミルフェニルイソシアネート、 $\rho$ -イソプロピルフェニルイソシアネートなどを用いることができる。このようにして得られたポリカルボジイミド溶液は、溶液の保存安定性に優れている。

得られたポリカルボジイミド溶液をガラス板上にキャストし、乾燥し剥離することでシートを得ることができる。また、上記溶液を真空乾燥し、また必要によってはそれを粉砕することにより、粒子または粉末が得られる。

自己放電抑制機能については、カルボジイミドで作製したシートをアンモニアガスと接触させると、カルボジイミド基が消失することを赤外吸収スペクトルで確認できることから、カルボジイミド基のアンモニアガストラップ機能(W. Weith, Ber., 7, 10(1874))の発現によるものと推定される。

## 実施例

つぎに本発明を実施例、比較例に基づきさらに具体的に説明する。なお、電池の評価はつぎのようにして行った。

### 5 (電池の評価)

電池は放電容量を測定した後、満充電し、45℃の雰囲気下で1週間保管して自己放電させた後、放電容量を測定し、再度満充電後に放電容量を測定した。結果を表1に示した。

放電率は0.2C<sub>5</sub>Aとし、容量保持率を以下の式で求めた。

10 
$$\text{容量保持率}[\%] = (\text{自己放電後の放電容量}[\text{Ah}] / ((\text{自己放電前の放電容量}[\text{Ah}] + \text{自己放電後再満充電後の放電容量}[\text{Ah}]) / 2) \times 100$$

### [実施例 I - 1]

15 タケネート80(武田薬品工業(株)製、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート混合物)100gをカルボジイミド化触媒(3-メチルー1-フェニルホスホレン-1-オキシド)0.06gとイソプロピルフェニルイソシアネート10gと共にトルエン500g中に投入し、100℃で6時間  
20 反応させ、ポリカルボジイミド溶液を得た(溶液A)。GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)により分子量を測定し、nを求めたところ25であった。この溶液を室温まで冷却した。ついで多孔性シートとしてポリプロピレンと  
25 ポリエチレン繊維からなる不織布(目付け60g/m<sup>2</sup>)を上記溶液中に浸漬し、取り出した後90℃にて30分乾燥後、電池用セパレータを得た。不織布に被覆されたポリマーの付着量は22g/m<sup>2</sup>であった。

他方、水酸化ニッケル粉末100重量部、コバルト粉末10重量部、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)粉末10重量部及び水20重量部を混合して正極形成  
25 用分散液とした。この液を発泡ニッケル(Ni)板に圧入し、これを乾燥後プレスしてシート化し正極とした。また、水素吸蔵合金(ミッシュメタル系)100重量部

、P T F E 粉末 1 0 重量部及び水 2 0 重量部を混合して負極形成用分散液とし発  
泡 N i 板に圧入し、これを乾燥後プレスしてこれをシート化し負極とした。

ボタン型ニッケル水素電池(2 0 3 2 サイズ: 直径 2 0 mm、高さ 3. 2 mm)  
の作製にあたり、前記セパレータを予め  $7. 2 \text{ kmol/m}^3$  水酸化カリウム電  
5 解液中に浸漬して真空含浸を行った。図 1 に示すように電池の内ケース 1 の内部  
に集電のための N i 網 2 および N i 集電板 3 を置き、負極 4、セパレータ 5、正  
極 6、外蓋 8 と積層した。

#### [実施例 I - 2]

タケネート 8 0 に代え 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを用いた以  
10 外は実施例 I - 1 と同様にしてポリカルボジイミド溶液(溶液 B)を得て(G P C  
による  $n$  は 4 0 8)電池を製造した。

#### [実施例 I - 3]

タケネート 8 0 に代え 2, 2'-ジメチルー 1, 3-ビス(4-イソシアナトフェ  
ノキシ)フェニル]プロパンを用いた以外は実施例 I - 1 と同様にしてポリカルボ  
15 ジイミド溶液(溶液 C)を得て(G P C による  $n$  は 1 8)電池を製造した。

#### [実施例 I - 4]

タケネート 8 0 に代え 2, 2'-ビス[4-(4-イソシアナトフェノキシ)フェ  
ニル]ヘキサフルオロプロパンを用いた以外は実施例 I - 1 と同様にしてポリカ  
20 ルボジイミド溶液(溶液 D)を得て(G P C による  $n$  は 3 0)電池を製造した。

#### [比較例 I - 1]

実施例 I - 1 に使用した不織布基材をポリカルボジイミド塗布処理を行わない  
で、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 2. 5 w t % 水溶液に浸漬後乾燥し  
、電池用セパレータとした。それ以外は実施例 I - 1 と同様にして、電池を作成  
した。

25 上記の結果から、セパレータ表面の少なくとも一部にポリカルボジイミドを被  
覆することで、基材の強度を低下させることなく、自己放電抑制機能を向上でき

ることがわかる。

〔実施例II-1〕

UHP E粉末(重量平均分子量450万、融点135℃、平均粒径106 $\mu$ m(メッシュ分級品))2kgを、円筒形金網カゴ(内径15cm)の中心に外径4cm  
5 の円筒形金網カゴを配しその空隙のドーナツ状部にポリテトラフルオロエチレン  
多孔性シートを内側に貼った金型からなる保形具に充填した。

この金型を金属製耐熱耐圧容器(水蒸気の導入管及びその開閉バルブを備える)  
に入れ、真空ポンプにより雰囲気圧を1.3kPaとした。そして、ポンプを停  
止し、そのまま30分放置後、バルブをひらき、水蒸気を導入し120℃まで1  
10 0分で昇温し、30分保持した。

その後、水蒸気圧を0.4MPaまで上げ温度145℃とし、このまま3時間  
加熱焼結した後、バルブを閉じ自然冷却させ、円筒状の多孔性体を得た。得られ  
た多孔性体を切削旋盤により厚さ200 $\mu$ mに切削し、空孔率38%の多孔性シ  
ートを得た。

15 実施例I-1と同様にしてポリカルボジイミド溶液(溶液A)を得た。GPCに  
よりnを求めたところ25であった。室温まで冷却後、上記多孔性シートをその  
中に浸漬し、取り出した後90℃で30分乾燥させトルエンを蒸発除去して、電  
池用セパレータ(ポリマーの付着量は21g/m<sup>2</sup>)を得た。

このセパレータを予め7.2kmol/m<sup>3</sup>水酸化カリウム電解液中に浸漬し  
20 て真空含浸を行い、前記と同様の2032サイズボタン型ニッケル水素電池を作  
製した。なお、セパレータ以外は実施例I-1と同じものを用いた。

〔実施例II-2〕

タケネート80に代えキシリレンジイソシアネートを用いた以外は実施例I-  
1と同様にして、ポリカルボジイミド溶液を得た。得られたポリカルボジイミド  
25 のnの値は300であった。これを用いて実施例II-1と同様にして電池を作製  
した。

## [実施例II-3]

タケネート80に代え4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを用いた以外は実施例II-1と同様にしてポリカルボジイミド溶液(溶液B)を得て(GPCによる $n$ は408)電池を製造した。

## 5 [実施例II-4]

タケネート80に代え2,2'-ジメチルー1,3-ビス(4-イソシアナトフェノキシ)フェニル]プロパンを用いた以外は各々実施例II-1と同様にしてポリカルボジイミド溶液(溶液C)を得て(GPCによる $n$ は18)電池を製造した。

## [実施例II-5]

10 タケネート80に代え2,2'-ビス[4-(4-イソシアナトフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパンを用いた以外は各々実施例II-1と同様にしてポリカルボジイミド溶液(溶液D)を得て(GPCによる $n$ は30)電池を製造した。

上記の結果から、セパレータ表面の少なくとも一部にポリカルボジイミドを被覆することにより、自己放電抑制機能を向上できることがわかる。

## 15 [実施例III-1]

実施例I-1と同様にしてポリカルボジイミド溶液(溶液A)を得た。室温まで冷却後、真空乾燥し、乳鉢で粉碎した。目開き $31\mu\text{m}$ の篩分を行い、通過したポリカルボジイミド粉末10重量部、上記で作成した溶液10重量部、トルエン10重量部を混合し、ディスパージョン液を作成した。

20 セパレータとしてポリプロピレンとポリエチレン繊維から成る不織布(目付け $60\text{g}/\text{m}^2$ )を前記ディスパージョン液にセパレータを浸漬し、 $80^\circ\text{C}$ で30分乾燥し本発明の電池セパレータを得た。セパレータは予め $7.2\text{kmol}/\text{m}^3$ 水酸化カリウム電解液中に浸漬して真空含浸を行い、孔中に電解液を導入し、2032サイズボタン型ニッケル水素電池を作製した。なお、セパレータ以外は  
25 実施例I-1と同じものを用いた。

## [実施例III-2]

実施例II-1と同様にしてUHP E粉末より多孔性シート(厚さ200 $\mu$ m、空孔率38%)を得た。このセパレータを用い、ディスパージョン溶液がポリカルボジイミド粉末10重量部、トルエン10重量部を混合したディスパージョン液であること以外は実施例III-1と同様にして、ボタン型電池を作製した。

5      [実施例III-3及びIII-4]

タケネート80に代え4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを用いた以外は各々実施例III-1、実施例III-2と同様にしてポリカルボジイミド溶液(溶液B)を得て(GPCによるnは408)電池を製造した。

10      [実施例III-5及びIII-6]

タケネート80に代え2,2'-ジメチルー1,3-ビス(4-イソシアナトフェノキシ)フェニル]プロパンを用いた以外は各々実施例III-1、実施例III-2と同様にしてポリカルボジイミド溶液(溶液C)を得て(GPCによるnは18)電池を製造した。

15      [実施例III-7及びIII-8]

タケネート80に代え2,2'-ビス[4-(4-イソシアナトフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパンを用いた以外は各々実施例III-1、実施例III-2と同様にしてポリカルボジイミド溶液(溶液D)を得て(GPCによるnは30)電池を製造した。

20      [比較例III-1]

実施例III-2に使用したセパレータ基材をポリカルボジイミド塗布を行わないで、電池を作製した。

この結果から、ポリカルボジイミド粒子または粉末をセパレータ空隙内に保持することで、自己放電抑制機能を向上させることができることがわかる。

25      [実施例IV-1]

実施例I-1と同様にしてポリカルボジイミド溶液(溶液A)を得た。得られたポリカルボジイミドのGPCによるnは31である。得られた溶液と、UHP E



粉末(重量平均分子量450万、融点135℃、平均粒径106 $\mu$ m(メッシュ分級品))1.8kgとミキサーを用いて30分間攪拌した。その後、熱風乾燥機(100℃)にて3時間乾燥し、得られた粒子凝集体を小型粉砕機にて粉砕した表面にカルボジイミド基を有するポリカルボジイミド被覆ポリマー粒子を得た。

- 5 つぎに、この粒子を隙間を有する金型に入れ、温度25℃において圧力20MPaで圧縮したのち、熱風乾燥炉中、145℃にて2時間焼結を行った。焼結後、炉から取り出して冷却し焼結した多孔性シート(厚み300 $\mu$ m、空孔率25%)を得た。

[実施例IV-2]

- 10 保形具として、円筒形金網カゴ(内径15cm)の中心に、外径4cmの円筒形金網カゴを配し、その空隙のドーナツ状部にポリテトラフルオロエチレン多孔性シートを内側に貼った金型からなる保形具を準備した。この保形具に、実施例IV-1にて用いたポリカルボジイミド被覆ポリマー粒子を充填した。この金型を金属製の耐熱耐圧容器(水蒸気の導入管及びその開閉バルブを備える)に入れ、真空ポンプを用いて雰囲気圧を1.3kPaとした。ついで、ポンプを停止し、その  
15 まま30分放置後、バルブを開放し、水蒸気を導入し120℃まで10分で昇温し30分保持した。その後、水蒸気圧を0.4MPaまで上げ温度145℃とし、このまま3時間加熱焼結した後、バルブを閉じ自然冷却して、円筒状の多孔性体を得た。得られた多孔性体を切削旋盤により厚さ200 $\mu$ mに切削し、空孔率  
20 50%の多孔性シートを得た。

[比較例IV-1]

ポリカルボジイミド被覆ポリマー粒子の代わりに、UHPE粉末を用いた以外は実施例IV-2と同様にして多孔性シート(厚み200 $\mu$ m、空孔率43%)を得た。

- 25 [実施例IV-3]

イソプロピルフェニルイソシアネート20gを使用した以外は、実施例IV-1

と同じ条件でポリカルボジイミド溶液を得た。得られたポリカルボジイミドのGPCによる $n$ は15である。以下実施例IV-2と同じ操作で、厚み200 $\mu$ m、空孔率52%の多孔性シートを得た。

[実施例IV-4]

- 5      イソプロピルフェニルイソシアネート0.5gを使用した以外は、実施例IV-1と同じ条件でポリカルボジイミド溶液を得た。得られたポリカルボジイミドのGPCによる $n$ は77である。以下実施例IV-2と同じ操作で、厚み200 $\mu$ m、空孔率50%の多孔性シートを得た。

[実施例IV-5]

- 10      脂肪族ポリカルボジイミド溶液(日清紡(株)製、品名GX-V07)を用いた以外は実施例IV-1と同様にして表面にカルボジイミド基を有するポリカルボジイミド被覆ポリマー粒子を得た。その後、実施例IV-2と同様にして厚み200 $\mu$ m、空孔率51%の多孔性シートを得た。

(電池の作製)

- 15      実施例IV-1～IV-5及び比較例IV-1にて得られた多孔性シートをセパレータとして用い電池を作製した。まず、セパレータを予め電解液中に浸漬して真空含浸を行い、孔中に電解液を導入し、2032サイズの6種のボタン型ニッケル水素電池(正極活物質：水酸化ニッケル、負極活物質：水素吸蔵合金、電解液：水酸化カリウム水溶液)を作製した。
- 20      上記の結果から、ポリカルボジイミド構造単位を有するポリカルボジイミド被覆ポリマー粒子からなる多孔性シートを電池用セパレータとして用いると電池の自己放電が著しく抑制される。

[表1]

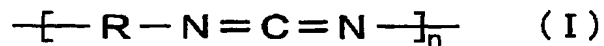
	ポリカルボジイミド	I	II	III		IV
		セパレータ 不織布	セパレータ UHPE	セパレータ 不織布	セパレータ UHPE	セパレータ 被覆粒子
実 施 例	A	82	82	(III-1) 83	(III-2) 82	82
			78			
	B	83	83	(III-3) 83	(III-4) 83	-
	C	81	80	(III-5) 79	(III-6) 80	-
	D	73	75	(III-7) 76	(III-8) 75	-
						78
						84
						82
						72
	比較例	56	-	-	56	44

## 産業上の利用可能性

本発明のポリカルボジイミド被覆粒子を用いたセパレータによれば、電池の自己放電を抑制することができる。本発明の電池は自己放電が抑制される。

## 請 求 の 範 囲

1. 下式(I) :



5 (式中、Rは有機基、nは1～10000の整数を意味する。)

にて示されるカルボジイミド単位を分子内に有するポリマーを多孔性シート基材に適用してなる電池用セパレータ。

2. シート基材がポリオレフィン繊維からなる不織布である請求項1の電池用セパレータ。

10 3. シート基材が超高分子量ポリエチレン粉末を焼結した多孔性シートである請求項1の電池用セパレータ。

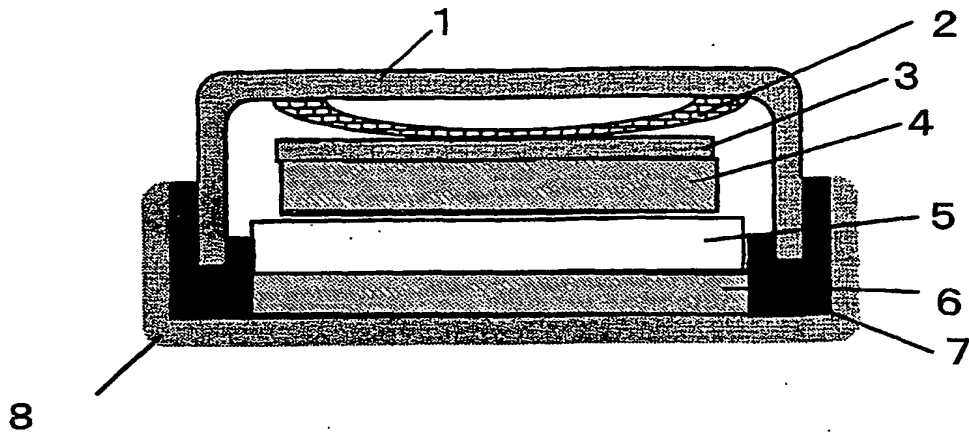
4. 式(I)で表されるポリマー粒子または粉末が、シート基材の空隙に存在する請求項1の電池用セパレータ。

15 5. シート基材表面の少なくとも一部が式(I)のポリマーにより被覆されてなる請求項1の電池用セパレータ。

6. 芯材粒子の表面に、式(I)のポリマー被覆層を設けたポカルボジイミド被覆ポリマー粒子を集合してなる多孔性シート基材からなる請求項1の電池用セパレータ。

7. 芯材粒子がポリオレフィンである請求項6の電池用セパレータ。

第1図





1

2

3

4

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/02918

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> Int.Cl <sup>7</sup> H01M 2/16		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl <sup>7</sup> H01M 2/14-2/18, 4/02-4/62, 10/24-10/40		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JICST FILE ON SCIENCE AND TECHNOLOGY (JOIS)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US, 5093214, A (Nisshinbo Industries, Inc.), 03 March, 1992 (03.03.92), column 2, line 60 to column 4, line 19; column 7, working example 8; column 11, Claims 1-2 & JP, 2-152167, A (Nisshinbo Industries, Inc.), 12 June, 1990 (12.06.90), Claims 1-2; page 2, lower left column, line 8 to page 3, upper left column, line 3; page 5, upper left column, working example 8	1-7
A	JP, 10-294129, A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 04 November, 1998 (04.11.98), Par. Nos. [0025] to [0035], [0055] & US, 6077628, A	1-7
A	JP, 2-98004, A (Yuasa Battery Co., Ltd.), 10 April, 1990 (10.04.90), Claim 2; page 1, lower right column, lines 11 to 14 (Family: none)	1-7
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 18 June, 2001 (18.06.01)		Date of mailing of the international search report 03 July, 2001 (03.07.01)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/02918

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 6-16907, A (Nisshinbo Industries, Inc.), 25 January, 1994 (25.01.94), Par. Nos. [0010], [0019]	1-7
A	D. R. Wiff et al., "Polycarbodiimide and polyimide/cyanate thermoset in situ molecular composites", Journal of Materials Research, July, 1998 (07.98), Vol.13, No.7, pages 1840 to 1847	1-7



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01M 2/16

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01M 2/14-2/18, 4/02-4/62, 10/24-10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2001年

日本国登録実用新案公報 1994-2001年

日本国実用新案登録公報 1994-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JICST 科学技術文献ファイル (JOIS)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US, 5093214, A (Nisshinbo Industries, Inc.), 03.3月. 1992 (03.03.92), 第2欄第60行~第4欄第19行、第7欄実施例8及び第11欄請求項1~2 & JP, 2-152167, A (日清紡績株式会社) 12.6月. 1990 (12.06.90), 特許請求の範囲第1~2項、第2頁左下欄第8行~第3頁左上欄第3行、第5頁左上欄実施例8	1-7
A	JP, 10-294129, A (株式会社豊田中央研究所), 4.11月. 1998 (04.11.98), 【0025】~【0035】, 【0055】 & US, 6077628, A	1-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18.06.01

国際調査報告の発送日

03.07.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

三宅正之



4X

8939

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

## C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 2-98004, A (湯浅電池株式会社), 10.4月.1990 (10.04.90), 特許請求の範囲第2項, 第1頁右下欄第11~14行(ファミリーなし)	1-7
A	J P, 6-16907, A (日清紡績株式会社), 25.1月.1994 (25.01.94), 【0010】、【0019】	1-7
A	D.R.Wiff et al., "Polycarbodiimide and polyimide/cyanate thermoset in situ molecular composites", Journal of Materials Research, July.1998, Vol.13, No.7, p.1840-1847	1-7

EP · US PCT

## 国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)  
〔PCT18条、PCT規則43、44〕

出願人又は代理人 の書類記号 601155P	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO1/02918	国際出願日 (日.月.年) 04.04.01	優先日 (日.月.年) 05.04.00
出願人(氏名又は名称) 日東電工株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

## 1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、  
第 1 図とする。 ☒ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01M 2/16

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01M 2/14-2/18, 4/02-4/62, 10/24-10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2001年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2001年  
 日本国実用新案登録公報 1994-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JICST 科学技術文献ファイル (JOIS)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US, 5093214, A (Nisshinbo Industries, Inc.), 03.3月.1992(03.03.92), 第2欄第60行~第4欄第19行、第7欄実施例8及び第11欄請求項1~2 & JP, 2-152167, A (日清紡績株式会社) 12.6月.1990(12.06.90), 特許請求の範囲第1~2項、第2頁左下欄第8行~第3頁左上欄第3行、第5頁左上欄実施例8	1-7
A	JP, 10-294129, A (株式会社豊田中央研究所), 4.11月.1998(04.11.98), 【0025】~【0035】、【0055】 & US, 6077628, A	1-7

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18.06.01

国際調査報告の発送日

03.07.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

三宅正之



4X

8939

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 2-98004, A (湯浅電池株式会社), 10.4月. 1990 (10.04.90), 特許請求の範囲第2項, 第1頁右下欄第11~14行(ファミリーなし)	1-7
A	JP, 6-16907, A (日清紡績株式会社), 25.1月. 1994 (25.01.94), 【0010】、【0019】	1-7
A	D.R. Wiff et al., "Polycarbodiimide and polyimide/cyanate thermoset in situ molecular composites", Journal of Materials Research, July. 1998, Vol. 13, No. 7, p. 1840-1847	1-7

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/02918

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01M 2/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01M 2/14-2/18, 4/02-4/62, 10/24-10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001  
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JICST FILE ON SCIENCE AND TECHNOLOGY (JOIS)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US, 5093214, A (Nisshinbo Industries, Inc.), 03 March, 1992 (03.03.92), column 2, line 60 to column 4, line 19; column 7, working example 8; column 11, Claims 1-2 & JP, 2-152167, A (Nisshinbo Industries, Inc.), 12 June, 1990 (12.06.90), Claims 1-2; page 2, lower left column, line 8 to page 3, upper left column, line 3; page 5, upper left column, working example 8	1-7
A	JP, 10-294129, A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 04 November, 1998 (04.11.98), Par. Nos. [0025] to [0035], [0055] & US, 6077628, A	1-7
A	JP, 2-98004, A (Yuasa Battery Co., Ltd.), 10 April, 1990 (10.04.90), Claim 2; page 1, lower right column, lines 11 to 14 (Family: none)	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not  
considered to be of particular relevance"E" earlier document but published on or after the international filing  
date"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is  
cited to establish the publication date of another citation or other  
special reason (as specified)"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other  
means"P" document published prior to the international filing date but later  
than the priority date claimed"T" later document published after the international filing date or  
priority date and not in conflict with the application but cited to  
understand the principle or theory underlying the invention"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered novel or cannot be considered to involve an inventive  
step when the document is taken alone"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered to involve an inventive step when the document is  
combined with one or more other such documents, such  
combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
18 June, 2001 (18.06.01)Date of mailing of the international search report  
03 July, 2001 (03.07.01)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/02918

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 6-16907, A (Nisshinbo Industries, Inc.), 25 January, 1994 (25.01.94), Par. Nos. [0010], [0019]	1-7
A	D. R. Wiff et al., "Polycarbodiimide and polyimide/cyanate thermoset in situ molecular composites", Journal of Materials Research, July, 1998 (07.98), Vol.13, No.7, pages 1840 to 1847	1-7

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**